

PAT-NO: JP362069463A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 62069463 A

TITLE: ALKALINE BATTERY

PUBN-DATE: March 30, 1987

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

TERAOKA, HIROHITO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TOSHIBA BATTERY CO LTD

N/A

APPL-NO: JP60206694

APPL-DATE: September 20, 1985

INT-CL (IPC): H01M004/42, H01M004/06

ABSTRACT:

**PURPOSE:** To improve a heavy load characteristic, by using a negative electrode in which fibrous zinc is added to spherical zinc grains whose 90% or more by weight are grains of 1.0 to 1.5 in the ratio of major diameter to minor diameter.

**CONSTITUTION:** A negative electrode, in which fibrous zinc is added to spherical zinc grains whose 90% or more by weight are grains of 1.0 to 1.5 in the ratio of major diameter 1 to minor diameter w and the mixture of the fibrous zinc and the spherical zinc gains is made like gel by a gel-making agent and an alkaline electrolytic solution, is used for an alkaline battery in which a positive electrode depolarizing mix is filled in a battery container and opposed to the negative electrode across a separator, an opening is closed with a seal and a metal terminal plate for the negative electrode and the open

portion of the battery container is bent inward and sealed. As a result, the ratio of irregularity in the quantity of filling in the battery is reduced, and a heavy short-circuit current can be obtained. The heavy load characteristic of the alkaline battery is thus heightened.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭62-69463

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>

H 01 M 4/42  
4/06

識別記号

庁内整理番号

2117-5H  
T-7239-5H

⑬ 公開 昭和62年(1987)3月30日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 アルカリ電池

⑮ 特 願 昭60-206694

⑯ 出 願 昭60(1985)9月20日

⑰ 発 明 者 寺 岡 浩 仁 東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝電池株式会社内

⑱ 出 願 人 東芝電池株式会社 東京都品川区南品川3丁目4番10号

明 細 書

1. 発明の名称

アルカリ電池

2. 特許請求の範囲

(1) 電池容器に正極合剤を充填し、セパレータを介して負極と対向させ、パッキングを介して負極金属端子板で封口し、電池容器の開口部を内方へ折曲して密封口してなるアルカリ電池において、長軸径 $l$ /短軸径 $w$ の値が、1.0~1.5の範囲内の粒子を90重量%以上含有する球状亜鉛粒子に、繊維状亜鉛が添加された負極を用いたことを特徴とするアルカリ電池。

(2) 該球状亜鉛粒子の90重量%以上が、48~80メッシュの粒度であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のアルカリ電池。

(3) 該繊維状亜鉛の長さが、直径の50倍以下であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のアルカリ電池。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明はアルカリ電池の負極の改良に関し、球状亜鉛粒子に繊維状亜鉛を添加しているものである。

[従来の技術]

従来のアルカリ電池では、負極に用いる亜鉛粒子は重量当りの放電反応面積を広げるため、不規則で細長い形状の粒子を通常用いていた。これら従来用いられた亜鉛粒子は、第2図(付)のごとく、長軸径 $l$ と短軸径 $w$ との関係の $l/w$ の値が1.8以上になる細長い形状の粒子が大部分を占めていた。例えば粒度48~200メッシュで形状 $l/w$ の値が1.9~2.5の粒子が90重量%以上であった。この亜鉛粒子に、CMC、ポリアクリル酸等のゲル化剤を混合し、アルカリ電解液中に分散しゲル状にして、一定量を個々に充填してアルカリ電池の負極としていた。

しかし、アルカリ電池が小型化するに従い、負極の重量が少なくなるので、正極、負極の充填精度が益々要求されてきた。従来用いられた亜鉛粒子の形状は、不規則で細長く、 $l/w$ の値が1.8

～2.5の粒子が多く存在していたためゲル状にして一定量充填しようとした場合、充填量のバラツキが大きくなってしまい問題が生じた。

このため、従来の改善として粒度範囲をせまくしたが、充填量のバラツキを大巾に改善するに致らなかった。

そこで、特開昭55-117869号公報では、第3図のように $L/W$ の値が1.0～1.5の範囲内にある粒子が90重量%以上占める亜鉛粒子を用いることにより、負極の充填精度を向上せしめ、放電容量のバラツキが小さい電池を得ることを試みた。その結果、 $L/W$ の値が、1.0～1.5の範囲内にある粒子が90重量%以上占める亜鉛粒子を用いたものは、充填精度のバラツキ率を4%以下に抑えることができ、従来のバラツキ率6.3～9.6%に対して顕著な効果が認められた。更に、90重量%以上が入る粒度範囲を48～80メッシュに限定することで、バラツキ率が3%以下まで充填精度を向上させることができる結果が得られた。これにより、小型アルカリ電池の負極の充填精度は高いものとなり、

剤とアルカリ電解液とでゲル状としたものを用いている。アルカリ電池は電池容器に正極合剤を充填し、セパレータを介して負極と対向させ、パッキングを介して負極金属端子板で封口し、電池容器の開口部を内方へ折曲して密封口してなっている。

#### 〔作用〕

本発明の長軸径/短軸径の値が1.0～1.5の範囲内である粒子を90重量%以上有する球状亜鉛粒子に、繊維状亜鉛を添加して、負極を構成したことで、充填量のバラツキ率が小さく、しかも大きな短絡電流をとり出せ、重負荷特性に優れたアルカリ電池を得ることができる。この理由について考察すると、充填量のバラツキ率が従来の亜鉛粒子（例：粒度32～100メッシュが90重量%以上； $L/W$ の値が1.8～2.8が90重量%以上）に比べて著しく減少したのは、 $L/W$ の値が1.0～1.5の範囲内である粒子を90重量%以上有する球状亜鉛粒子を用いるため、従来の亜鉛粒子に比べ、ゲル中での亜鉛粒子の分散が均一で、粒子同士のかさば

放電容量のバラツキも小さいものとなった。

#### 〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、前記長軸径/短軸径( $L/W$ )の値が1.0～1.5の範囲内にある粒子が90重量%以上占める亜鉛粒子を用いた場合、負極の充填精度は向上したが、放電性能において大きな短絡電流をとり出せず、従来の亜鉛粒子を負極に用いたアルカリ電池に比べ、重負荷特性が劣る問題が生じた。

本発明は上記従来の技術の問題点を改善するため、長軸径/短軸径( $L/W$ )の値が、1.0～1.5の範囲内である粒子を90重量%以上有する球状亜鉛粒子に、繊維状亜鉛を添加して負極を構成したことで、充填量のバラツキ率が小さく、優れた短絡電流をとり出せ、重負荷特性を向上せしめたアルカリ電池を提供するものである。

#### 〔問題点を解決するための手段〕

本発明は負極として、長軸径 $L$ /短軸径 $W$ の値が1.0～1.5の範囲内の粒子が90重量%以上含有する球状亜鉛粒子に、繊維状亜鉛を添加し、ゲル化

りが少ないためと考えられる。また、これに繊維状亜鉛を加えても、球状亜鉛粒子が分散された空間にうまく入り込むため充填量のバラツキをあまり阻害せず、従来の亜鉛粒子を用いた負極の充填量のバラツキ率に比べ低い値を示す。

次に、 $L/W$ の値が1.0～1.5の範囲内にある粒子を90重量%以上有する球状亜鉛粒子を用いて、かつ大きな短絡電流がとり出せ、重負荷放電特性に優れたアルカリ電池が得られるのは、球状亜鉛粒子に繊維状亜鉛を加えたことで、球状亜鉛粒子のみを用いた場合に起こる、亜鉛粒子の放電反応表面積が減少すること、ゲル中での亜鉛粒子同士の接触割合が少なくなることにより電子導性が悪くなることなどの問題がなくなり、球状亜鉛粒子同士が繊維状亜鉛を介して、接触され、電子導性・放電反応表面積を向上し、結果として本発明のアルカリ電池は大きな短絡電流、重負荷放電特性に優れたものになる。

#### 〔実施例〕

本発明によるアルカリ電池の一例として、小型

電池で、しかも重負荷特性を要求されるLR03アルカリマンガン電池の断面図を第1図に示し、これを説明する。

図中1は全面にニッケルメッキを施した電池容器で正極端子を嵌れている。2は二酸化マンガニに導電剤として黒鉛を添加し成形した正極合剤である。3はセパレータ、4は酸化亜鉛を溶解させたアルカリ電解液にゲル化剤と共に、本発明の亜鉛を分散させて成るゲル状負極である。5は黄銅製の負極集電体、6は負極金属端子板で負極集電体5と接触している。7はパッキングで、電池容器Xと負極金属端子6との間を絶縁すると共に、その間隙を密封口して電池は成っている。

前記、ゲル状負極4は長軸径/短軸径( $L/W$ )の値が1.0~1.5の範囲内である第3図に示す球状亜鉛粒子を90重量%以上有する亜鉛粒子に、繊維状の亜鉛を加えて構成されており、更には第3図に示す球状亜鉛粒子の90重量%以上を48~80メッシュに限定されるものである。

また、加えられた繊維状亜鉛は長さが直径の50

倍以下のものである。さらに詳しくは直径が0.5mm以下が好ましく、しかしながら天然繊維程細いものである必要はない。

このような繊維状亜鉛を製造するに当たっては、柱状に加工した亜鉛を中央に立て、これを回転させつつ、周囲に設けられた切刃で外周から削り、糸状の切削として得るが、亜鉛をフィルム状に加工し、これをスリッターなどを用いて切断して、糸状又は線状の亜鉛として得る方法とがある。

このような方法によつて得られた繊維状の亜鉛は長短のものが入り乱れるが、長さが直径の50倍以下であり、互いにかみ合わなければ、そのまま使用できるものである。また、加える繊維状亜鉛の長さを直径50倍以下にすることにより、充填量のバラツキを困苦しない。これは、直径の50倍以上に切断した繊維状の亜鉛は互いに絡み合う性質が顕著になり、球状亜鉛粒子中にこれを加えると充填量のバラツキを不必要に高めることになるので好ましくない。

本発明の球状亜鉛粒子に繊維状亜鉛を添加分散

せしめてゲル状負極としたアルカリ電池について電池1つ当りの充填量のバラツキ率及び重負荷放電特性を比較した実施例を下記に示す。

#### (1)ゲル状負極の充填量のバラツキ率

噴霧法による亜鉛粒子である従来試料(A)は、90重量%以上が入る粒度範囲32~100メッシュ、90重量%以上が占める粒子形状 $L/W$ の値が1.8~2.8とする。次に、 $L/W$ の値が1.0~1.5の範囲内である粒子を90重量%以上含む球状亜鉛粒子(90重量%以上が入る粒度範囲48~80メッシュ)に繊維状亜鉛を、全体亜鉛重量の20重量%になるように添加して分散された本発明試料(B)、(C)、(D)を、アルカリ電解液にゲル化剤と共に分散し、得られたゲル状亜鉛をLR03アルカリマンガン電池の負極として100個に充填した時の充填平均重量( $\bar{X}$ )、バラツキ( $3\sigma$ )、充填バラツキ率( $3\sigma/\bar{X}$ )<sub>試料</sub>×100を比較したのが表1である。ここで本発明(B)は加えた繊維状亜鉛の長さが直径の50~80倍、本発明試料(C)は長さが直径の20~50倍、本発明試料(D)は長さが直径の20倍以下で、いずれも

直径0.3mmに限定して試みた。

<表1> (n=100)

	充填平均重量 $\bar{X}$ [g]	バラツキ $3\sigma$ [g]	充填量バラツキ率 $3\sigma/\bar{X}$ [%]
従来試料(A)	2.34	0.15	6.4
本発明試料(B)	2.42	0.11	4.5
、 (C)	2.39	0.05	2.1
、 (D)	2.38	0.06	2.5

この結果から、本発明試料(B)、(C)、(D)は、従来試料(A)に比べ充填量バラツキ率が小さくなっていることがわかる。

特に、加えた繊維状亜鉛の長さが直径の50倍以下である本発明試料(C)、(D)を用いたゲル状負極は充填量のバラツキを小さくすることがわかる。これは直径の50倍以上の繊維状亜鉛はからむ性質をもつためと思われる。

#### (2)アルカリ電池の重負荷特性

長軸径/短軸径の値が1.0~1.5の範囲内である粒子を90重量%以上有する球状亜鉛粒子(90重量%以上が入る粒度範囲48~80メッシュ)をア

ルカリ電解液にゲル化剤と共に分散してゲル状にした従来試料[E]と、長軸径/短軸径の値が1.0~1.5の範囲内である粒子を90重量%以上有する球状亜鉛粒子(90重量%以上が入る粒度範囲48~80メッシュ)に長さが直径の50倍以下の繊維状亜鉛(直径0.5 $\mu$ 以下)を、全体亜鉛重量の20重量%になるように添加して、アルカリ電解液にゲル化剤と共に分散してゲル状にした本発明試料[F]を、LR03アルカリマンガン電池の負極として一定重量充填して50個の電池を構成し、初度20℃での5 $\Omega$ 閉路電圧及び短絡電流、そして5 $\Omega$ 定抵抗での放電持続時間を表2に示した。

<表2> (n=50) 20℃

	閉路電圧(5 $\Omega$ ) (V)	短絡電流 (A)	放電持続時間 (min)
従来試料[E]	1.46	4.3	127
本発明試料[F]	1.51	8.2	165

表2のように、本発明試料[F]は、従来試料[E]に比べて大きな短絡電流がとり出せ、重負荷放電特性を向上せしめたものであることがわかる。

#### [発明の効果]

本発明は長軸径 $l$ /短軸径 $w$ の値が、1.0~1.5の範囲内の粒子を90重量%以上含有する球状亜鉛粒子に、繊維状亜鉛が添加された負極を用いたアルカリ電池は、負極のバラツキ量が減り、かつ重負荷の放電特性を向上することができるものである。

#### 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例であるLR03型アルカリマンガン乾電池の断面図である。第2図は従来電池に用いた亜鉛粒子の代表的な形状を表す拡大図、第3図は本発明に用いる長軸径 $l$ /短軸径 $w$ の値が1.0~1.5の範囲の亜鉛粒子の拡大図である。

- 1…電池容器      2…正極合剤  
4…ゲル状負極      5…負極集電体

特許出願人の名称

東芝電池株式会社

代表者 須藤悟朗



第2図



第3図

